

2011 Chinese Materials Conference

Influence of the solvents of electrolyte on the performance of quantum-dot-sensitized solar cells studied by impedance

Jifu Shi, Xueqing Xu*, Gang Xu*

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, P. R. China

Abstract

In this paper, two electrolytes with water and dimethylformamide as solvents are prepared for the quantum-dot-sensitized solar cells. The impedance spectroscopy method is used to study the influence of the solvents of electrolyte on the performance of quantum-dot-sensitized solar cells. The results show that the cell with dimethylformamide as the solvent exhibits higher charge-transfer resistance between the electrons in TiO_2 film and the polysulfide in the electrolyte, leading to longer life time and diffusion length of the electrons. Meanwhile, the dimethylformamide can negatively shift the conduction band edge of TiO_2 . However, the solubility of the polysulfide in dimethylformamide is too low to meet the requirements of quantum-dot-sensitized solar cells, which results in the lower efficiency of the solar cells based on dimethylformamide compared with that of water.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](#).

Keywords: quantum-dot-sensitized; solar cells; polysulfide; electrolyte; impedance

阻抗法研究电解质溶剂对量子点敏化太阳能电池性能的影响

史继富, 徐雪青*, 徐刚*

中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室 广州 510640

* Corresponding author. Tel.: +86-20-87059393; fax: +86-20-87057405.

E-mail address: xuxq@ms.giec.ac.cn; xugang@ms.giec.ac.cn

摘要

本论文分别采用了水和二甲基甲酰胺做溶剂,制备了电解质,利用电化学阻抗的方法研究了电解质的溶剂对量子点敏化太阳能电池的影响。研究表明,以二甲基甲酰胺作电解质溶剂的电池,电子在二氧化钛和电解质之间的界面转移电阻较大,使得该电池和以水做电解质溶剂的电池相比具有较长的电子寿命和电子扩散长度;同时二甲基甲酰胺作溶剂,可以使二氧化钛的导带发生负移。然而,由于多硫离子在二甲基甲酰胺中的溶解度比较小,无法满足量子点敏化太阳能电池的要求,导致了该电池的光电转化效率和水做电解质溶剂的电池相比还是比较小。

关键词: 量子点敏化; 太阳能电池; 多硫; 电解质; 阻抗

1. 前言

染料敏化太阳能电池 (DSCs) 由于具有制备简单、廉价高效的优点在过去的十几年被广泛研究[1]。通过制备新材料和新形貌的半导体[2],设计合成新染料[3],制备新的电解质[4]等手段可以提高电池对光的利用率,增加电子收集效率并抑制暗反应,因此可以在一定程度上改善电池的光电性能,提高光电转化效率。目前,DSCs的转化效率(η)已经达到了12%[5]。最近,窄带隙的无机量子点 (quantum dots, QDs) 材料如 CdSe、CdS 等被尝试作为无机敏化剂用在 DSCs 上,制作了量子点敏化太阳能电池 (quantum-dot-sensitized solar cells, QDSCs),这种窄带隙的无机量子点材料和传统的敏化剂相比具有如下优点[6,7]: 1) QDs 的带隙可以通过改变颗粒的大小实现可控调节,进而可以调控 QDs 的光谱响应范围,以达到和太阳光谱良好的匹配; 2) QDs 作为无机敏化材料,和传统的敏化剂相比具有高的摩尔消光系数,可以提高太阳光的利用率; 3) 量子点敏化太阳能电池可以利用热电子产生多个电子空穴对,因此具有更高的理论转化效率(44%),而在传统的 DSCs 中,这种热电子的能量是通过放热而损失掉。然而,这种 QDSCs 的效率(< 5%)还是不太令人满意,这主要是由于对电池内部的电荷分离和传输机理缺乏了解,进而不能对电池的关键材料进行合理的选择,对电池的制备工艺不能合理的设计造成的[8]。

电解质作为 QDSCs 的重要组成材料,一般是将氧化还原电对溶解在特定的溶剂中制备。在电池的工作中,通过向 QDs 传递电子实现 QDs 的再生,并通过在光阴极接受电子而使电池完成一个完整的循环。因此,电解质的性能对 QDSCs 的效率有着至关重要的影响。目前使用效果最好的电解质是以水为溶剂的多硫电解质[9]。然而,这种以水做溶剂的电解质可以加速二氧化钛中的电子通过表面态和电解质复合[10]。Lee 等人采用甲醇和水的混合体系做溶剂制作了多硫电解质,提高了电池的光电转化效率[11]。由此可见,溶剂对电池的性能有着非常重要的影响,然而,目前这方面的研究还很少。

交流阻抗是研究电化学动力学过程的一个有效的工具,与电子和离子传输相关的电化学过程参数可以通过图谱的形状来进行判断和拟合。在本文,我们用电化学阻抗的方法,系统的比较了以水和常见非水溶剂二甲基甲酰胺 (DMF, dimethylformamide) 作溶剂的多硫电解质对电池内部电荷分离和传输过程的影响。

2. 实验部分:

2.1 电解质的配制

将硫、硫化钠和氢氧化钠分别溶解在水和 DMF 中。其中硫化钠和硫在水中的浓度为 1 mol/L,氢氧化钠在水中的浓度为 0.1 mol/L; 由于硫化钠和硫在 DMF 中的溶解度比较小,在本实验中,硫化钠和硫在 DMF 中的溶解度为 0.1 mol/L, 进一步增加硫化钠和硫的量发现其在 DMF 中不能继续溶解,氢氧化钠在 DMF 中的浓度为 0.1 mol/L。

本实验所用试剂除特别指出外，均购自百灵威化学品公司。

2.2 量子点敏化的二氧化钛电极的制作

将 Dyesol DSL 18NR-AO 纳米 TiO_2 浆料(平均粒径 20-400nm) 涂敷在 FTO 导电玻璃上，在 450°C 条件下热处理 30 分钟，得到多孔结构的纳米 TiO_2 电极；

CdSe 量子点根据文献 12 通过溶剂热的方法制备，将豆蔻酸镉、硒粉、油酸和三辛基磷（摩尔比为 1:0.5:4:1）溶解在甲苯中， 180°C 反应 15 小时，得到 2.8 nm 的 CdSe 量子点[13]。量子点用乙醇进行洗涤纯化。

制备好的二氧化钛电极浸入半胱氨酸的水溶液，在 70°C 下放置 1 小时，然后用丙酮清洗。最后放入 CdSe 量子点的甲苯溶液，24 小时，得到量子点敏化的二氧化钛电极。

2.3 量子点敏化太阳能电池的组装

电解质滴加在量子点敏化的二氧化钛上，然后覆盖上对电极，制作成量子点敏化太阳能电池。其中，对电极为金电极。以水做电解质溶剂的电池命名为电池 A，以 DMF 做电解质溶剂的电池命名为电池 B。

2.4 测试和仪器

电池的电流电压曲线和交流阻抗通过 Autolab PGSTAT-30 电化学工作站进行测试。其中，太阳能模拟器（Oriol）为 1000 W 的氙灯，并配备了 AM 1.5 的滤光片。阻抗的测试频率范围为 1 MHz 到 5 mHz，并加了 20 mV 的扰动电压。

3. 结果与讨论：

3.1 光电转化效率

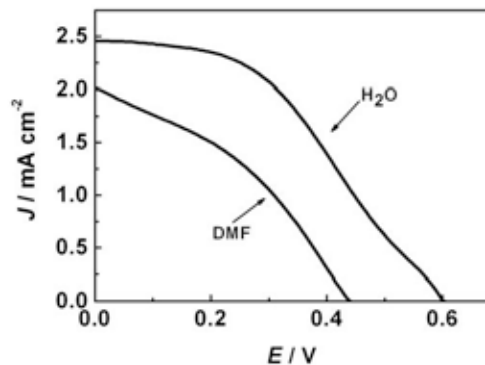


图 1. 以水和 DMF 做电解质溶剂的电池的光电流-电压曲线.

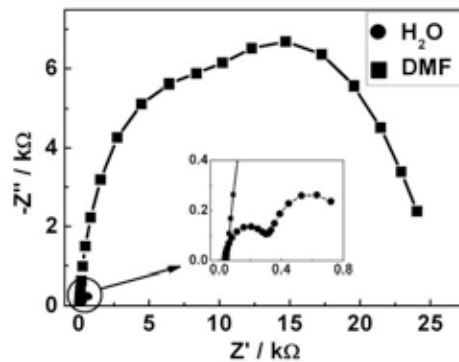
Fig. 1. Photocurrent density-voltage curves of cells with water and DMF as solvents of the electrolytes, respectively.

表 1. 电池在 100 mW cm^{-2} 光强下的 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、和 η **Table 1** The J_{sc} , V_{oc} , FF, and η of the cells measured under 100 mW cm^{-2} light intensity

	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/mV	FF	$\eta(\%)$
cell A	2.46	604	0.425	0.631
cell B	2.01	428	0.384	0.330

用两种电解质组装成电池，在 100 mW cm^{-2} 光强下测试了它们的光电流电压 (I-V) 曲线，见图 1，相应的结果短路 (J_{sc})、电流开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 和 η 总结在表 1 中。其中电池 A (水做溶剂的电池) 的 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF 分别为 2.46 mA cm^{-2} 、 604 mV 和 0.425 ，相应的效率为 0.631% 。电池 B (以 DMF 作溶剂) 的 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、和 η 分别为 2.01 mA cm^{-2} 、 428 mV 、 0.384 和 0.330% 。在下一部分，我们将用电化学阻抗的方法分析溶剂对 QDSCs 光电性能的影响。

3.2 阻抗法研究溶剂对 QDSCs 性能的影响

图 2. -0.6 V 电压下测得的量子点敏化太阳能电池的阻抗谱图。Fig. 2. Electrochemical Impedance spectra of the cells measured at -0.6 V .

电化学阻抗的测试是在暗态下进行的，所加偏压的范围为 $-0.15 \sim -0.75 \text{ V}$ ，阻抗谱的形状随所加电压而变化。此处以偏压为 -0.6 V 时测得的谱图为例来阐明阻抗谱图的形状和动力学参数的关系 (图 2)。图 2 中的谱图由两个半圆组成，第一个半圆为电解质和对电极交换电子的阻抗，第二个半圆主要归结于电子在二氧化钛和电解质界面的转移[14]。可以看到 DMF 基电池的第二个半圆大于水基电池的，说明暗反应的阻力变大。这主要是因为以水做溶剂的电解质可以加速二氧化钛中的电子通过表面态和电解质复合[10]，而用 DMF 取代水以后，这种复合得到了抑制。

图 3 为拟合阻抗谱图所用的等效电路[14]，用此电路拟合可以得到比较好的拟合结果。等效电路中各个符号的意义已经在文献中 [14] 进行了详细的解释，此处仅就本文用到的几个符号所代表的物理意义进行阐述： R_{ct} ($=r_{ct}L$, L 为二氧化钛膜厚) 为电子在二氧化钛电解质之间的界面转移电阻， C_{μ} ($=c_{\mu}L$) 为电子在二氧化钛膜内聚集引起的化学电容，而电子在二氧化钛膜中的传输电阻可以用 R_t ($=r_tL$) 来描述。利用图 3 的电路拟合在 $-0.15 \sim -0.75 \text{ V}$ 之间测得的一系列阻抗谱图，并将拟合计算得到的结果示于图 4、图 5 和图 8 中。

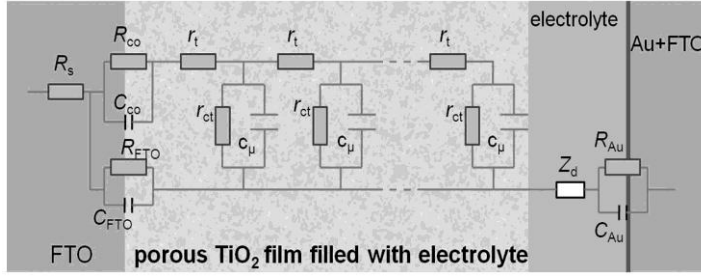


图 3. 用于拟合阻抗谱图的等效电路。

Fig. 3. Equivalent circuit used to fit the impedance plots.

两个电池的 R_{ct} 值随偏压的变化见图 4a。可以看出，采用 DMF 做溶剂，其 R_{ct} 值明显增大。电子在二氧化钛和电解质之间的界面复合是通过表面态进行的，这种表面态主要是由二氧化钛表面配位不饱和的钛组成[4]。 R_{ct} 的结果表明，以 DMF 取代水以后，这种表面态的数目明显减小，说明 DMF 可能和二氧化钛之间配位不饱和的钛原子有相互作用，这种相互作用可能是弱的配位作用，这将在今后的试验中进行进一步的研究。

在一定的电压范围内， R_{ct} 和所加偏压的关系满足 Buttlar-Volmer 关系 [14]:

$$R_{ct} = R_0 \exp \left[-\frac{\beta}{k_B T} (E_F - E_r) \right] \quad (1)$$

在 (1) 式中， E_F 是二氧化钛中的电子的费米能级的位置， E_r 是电解质中氧化还原电对的电位， β 是电子转移因子， k_B 为玻尔兹曼常数， T 是温度， R_0 为常数。由上式计算得到的电池 A 和电池 B 的 β 值分别为 0.35 和 0.23，这比文献报道的 DSCs 的 $\beta = 0.5$ 要小[15]。小的 β 值在一定程度上和电池低的 FF 有关， β 越小，电池的 FF 越小[16]。

在不同电压下电池 A 和电池 B 的 C_μ 值如图 4b 所示。 C_μ 随所加偏压呈指数变化 [14]:

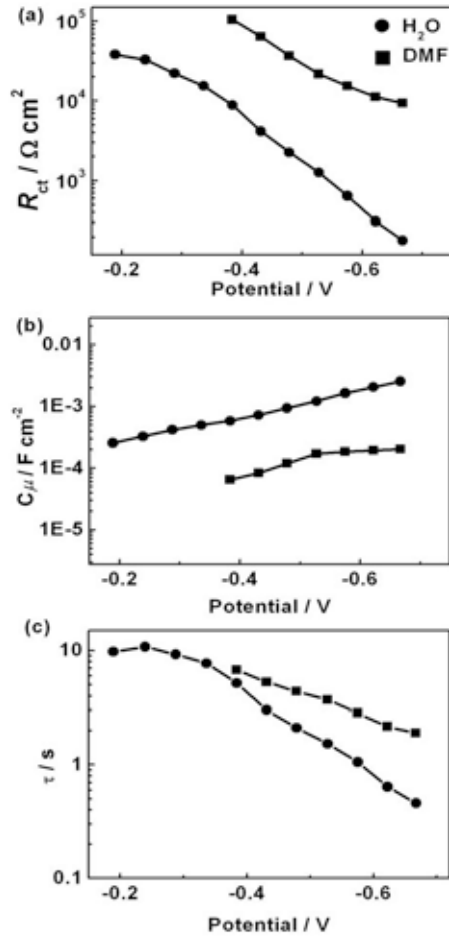
$$C_\mu = C_a \exp \left[\frac{-\alpha e V}{k_B T} \right] + C_b \quad (2)$$

其中 C_a 为指前因子， e 为单位电荷， V 是施加的偏压， C_b 是准电容常数。 α 是一个系数，用来描述电子的占据状态，当 $\alpha = 1$ 时，表示电子为导带的 Boltzmann 占据；当 $\alpha < 1$ 时表明电子为指数分布的表面态占据[17]。在我们的实验中，电池 A 的 α 值为 0.12，而电池 B 的 α 值为 0.11，这和文献报道的 0.17~0.19 比较接近[4,17]。从图 4b 还可以看出，电池 B 和电池 A 相比，前者的二氧化钛的导带比后者发生了负移（向上移动），这进一步证明了 DMF 和二氧化钛之间存在着相互作用。

R_{ct} 和 C_μ 相乘可以得到电子的寿命 τ :

$$\tau = R_{ct} \times C_\mu \quad (3)$$

此电子寿命表征了电子从注入二氧化钛到和多硫离子反应所经历的时间。该值越大，说明暗反应越不容易发生。图 4c 为求得的两个电池的电子寿命，可以看出随着偏压的增大，电子寿命减小，这是由于电子在膜内的浓度变大所致。而电池 B 的电子寿命在所测的范围内要比电池 A 大，这和电池 B 具有较大的界面复合电阻有关系。

图 4. 两种电池的 (a) R_{ct} 、(b) C_{μ} 和 (c) τ .Fig. 4. (a) R_{ct} , (b) C_{μ} , and (c) τ of the two cells.

R_t 用来描述电子在二氧化钛膜中的传输电阻, 拟合得到的电池 A 和 B 的 R_t 值如图 5 所示。 R_t 值随所加偏压呈指数关系变化 (见 4 式):

$$R_t = R_{t0} \exp \left[-\frac{e}{k_B T} \left(V + \frac{E_F - E_c}{e} \right) \right] \quad (4)$$

从图 5 可以看出, 电池 A 的 R_t 值比电池 B 的小, 结合 (4) 式可以得出电池 B 中二氧化钛的导带发生了负移的结论, 这和图 4b 的结果是一致的。

另一方面, R_t 值和二氧化钛导带中的电子密度呈反比关系[16]。电池 A 的 R_t 值比电池 B 的小, 说明电池 A 中二氧化钛膜内的电子数目比电池 B 多。这种现象主要是由多硫离子在 DMF 中的溶解度比较小引起的还原性物种 S^{2-} (通过 $S_4^{2-} \rightarrow 2S^{2-}$ 生成[11]) 的浓度比较低所致。 S^{2-} 浓度比较低导致了量子点中的空穴和电解质交换电子的速度比较慢, 因此影响了量子点的再生, 进而导

致量子点不能有效的向二氧化钛中注入电子，这可以由图 6 得到进一步的证实。

图 6 为电池 B 的短路电流随时间的变化，在光照的一瞬间，电池 B 的短路电流比较大，然后急剧减小，随后又慢慢变大。在电池没有被照射的时候，电池内部处于平衡状态， S^{2-} 在电池内部均匀分布。在光照瞬间，量子点吸收太阳光，将电子注入二氧化钛中，而产生的空穴由 S^{2-} 进行中和。然而，由于 S^{2-} 浓度比较小，在光阳极附近的 S^{2-} 瞬间耗尽，而远离光阳极的 S^{2-} 来不及扩散过来，因此导致了光电流的急剧减小，随着 S^{2-} 的逐渐扩散过来，光电流又开始慢慢的增加。而采用水做溶剂的 QDSC，由于多硫离子的浓度比较高，不会出现 S^{2-} 瞬间耗尽的情况，因此光电流随时间的变化是不明显的[18]。

由此可见，尽管以 DMF 作溶剂，可以减小暗反应，增加电子寿命，并能使导带发生负移，这些作用本该有利于提高电池 B 的开路电压和光电转化效率。然而，由于 DMF 本身的性质导致了多硫离子在其中的溶解度比较小，无法满足高效 QDSCs 的要求。因此，如何提高多硫离子在 DMF 中的溶解度是提高电池效率的关键。

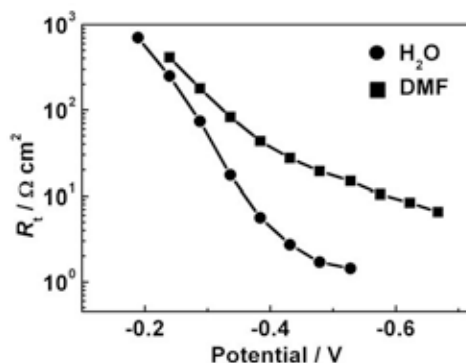


图 5. 两种电池的 R_t 值随偏压的变化.

Fig. 5. Relationship between R_t and applied bias voltage of the two cells.

注入到二氧化钛中的电子，通过在二氧化钛膜内扩散，最终达到导电玻璃被收集起来，形成光电流。由于二氧化钛膜一般由二氧化钛颗粒构成，因此，电子在膜内的扩散不可能以直线方式进行。这就导致了只有那些实际扩散长度 (L_d) 远远大于二氧化钛膜厚 (L) 的电子才有可能被有效的收集[16]，如图 7 所示。

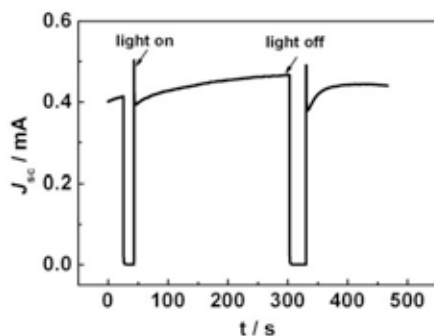
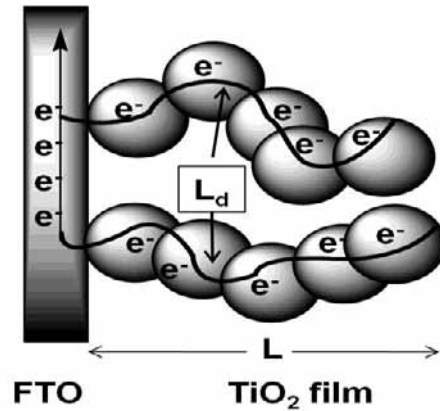


图 6. 短路电流随时间的变化.

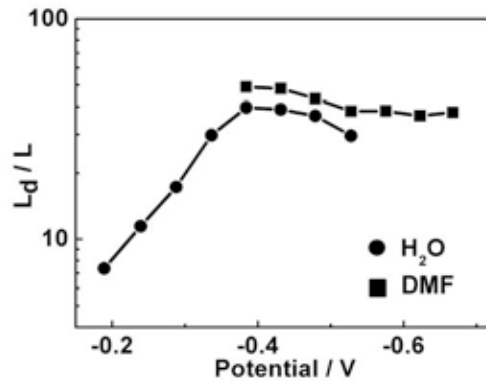
Fig. 6. The change of short-circuit photocurrent during irradiation.

图 7. 电子在 TiO_2 膜中传输示意图.Fig. 7. Schematic diagram of electron transport in the TiO_2 film.

电子的扩散长度 L_d 可以通过 (5) 式进行计算:

$$L_d = L \sqrt{\frac{R_{ct}}{R_t}} \quad (5)$$

图 8 是求得的 L_d 和 L 的比值。可以看出对电池 A 和 B 而言, L_d/L 都远远大于 1, 说明了电子有效的收集。而电池 B 的 L_d/L 值更大一些, 这和电池 B 中, 电子在二氧化钛和电解质之间的界面转移电阻比较大有关。电子在二氧化钛中的传输扩散和电子在二氧化钛和电解质之间的界面复合是一个竞争的过程, DMF 做溶剂可以有效抑制电子的界面复合, 因此, 保证了电子较高的收集效率。

图 8. 两种电池的 L_d/L 值.Fig. 8. L_d/L values of the two cells.

4. 结论

以水和常见的非水溶剂二甲基甲酰胺做电解质的溶剂，制备了两种电解质，并用来组装成量子点敏化太阳能电池。利用电化学阻抗研究了两种溶剂对电池性能的影响。结果表明，DMF 作溶剂可以有效的抑制电子在二氧化钛电解质之间的界面复合，同时可以使二氧化钛的导带发生负移。然而，由于多硫离子在 DMF 中的溶解度比较小，无法满足高效 QDSCs 内部电荷的快速分离和传输的要求，导致了该电池的光电转化效率和水做电解质溶剂的电池相比还是比较小。下一步可以通过添加助溶剂和选择合适的硫盐来提高 DMF 对多硫离子的溶解度来提高电池的性能。

致谢

本论文是在中国科学院广州能源研究所所长创新基金(y007r71001)和国家自然科学基金(21073193)、(21103194), 广东省高新技术产业化项目-工业攻关(2009B011100005)资助下完成的，特此表示感谢。

参考文献

- [1] O'Regan B, Grätzel M. *Nature* 1991;**353**:737.
- [2] Lei BX, Liao JY, Zhang R, Wang J, Su CY, Kuang DB. *Phys. Chem. C* 2010;**114**:15228.
- [3] Kuang D, Ito S, Wenger B, Klein C, Moser JE, Humphry-Baker R, Zakeeruddin SM, Grätzel MJ. *Am. Chem. Soc.* 2006;**128**:4146.
- [4] Shi JF, Peng B, Pei J, Peng SJ, Chen JJ. *Power Sources* 2009;**193**:878.
- [5] Yu Q, Wang Y, Yi Z, Zu N, Zhang J, Zhang M, Wang P. *ACS Nano* 2010;**4**:6032.
- [6] Ruhle S, Shalom M, Zaban A. *ChemPhysChem* 2010;**11**:2290.
- [7] Nozik A J, Beard MC, Luther JM, Law M, Ellingson RJ, Johnson JC. *Chem. Rev* 2010;**110**:6873.
- [8] Hodes GJ. *Phys. Chem. C* 2008;**112**:17778.
- [9] Yu Z, Zhang Q, Qin D, Luo Y, Li D, Shen Q, Toyoda T, Meng Q. *Electrochem Commun* 2010;**12**:1776.
- [10] Mora-Sero I, Gimenez S, Fabregat-Santiago F, Bisquert J. *Accounts Chem. Res* 2009;**42**:1848.
- [11] Lee YL, Chang CH. *Power Sources* 2008;**185**:584–588.
- [12] Wang Q, Pan D, Jiang S, Ji X, An L, Jiang BJ. *Cryst Growth* 2006;**286**:83.
- [13] Xu X, Xu G. *Sci China Chem* 2011;**54**:205.
- [14] Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Palomares E, Otero L, Kuang D, Zakeeruddin SM, Grätzel MJ. *Phys. Chem. C* 2007;**111**: 6550-6560.
- [15] Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Boschloo Ghagfeldt A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2005;**87**:117.
- [16] Wang Q, Ito S, Grätzel M, Fabregat-Santiago F, Mora-Seró I, Bisquert J, Bessho T, Imai H. *Phys. Chem. B* 2006;**110**:25210.
- [17] Zhang Z, Akeeruddin SM, O'Regan BC, Humphry-Baker R, Grätzel MJ. *Phys. Chem. B* 2005;**109**:21818.
- [18] Chen J, Li C, Zhao DW, Lei W, Zhang Y, Cole MT, Chu DP, Wang BP, Cui YP, Sun XW, Milne WI. *Electrochem Commun* 2010;**12**:1432.